



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 41 17 256 A 1

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 03 C 17/34  
C 03 C 17/245  
C 23 C 14/06  
C 23 C 14/35  
G 02 B 1/10  
C 23 C 14/08  
// C 08 J 7/06

21 Aktenzeichen: P 41 17 256.8  
22 Anmeldetag: 27. 5. 91  
43 Offenlegungstag: 3. 12. 92

DE 41 17 256 A 1

71 Anmelder:  
Leybold AG, 6450 Hanau, DE

61 Zusatz zu: P 39 41 796.4

72 Erfinder:  
Szczyrbowski, Joachim, Dr., 8758 Goldbach, DE;  
Hartig, Klaus, Dr., 6451 Ronneburg, DE; Lohwasser,  
Wolfgang, 6301 Wettengel, DE

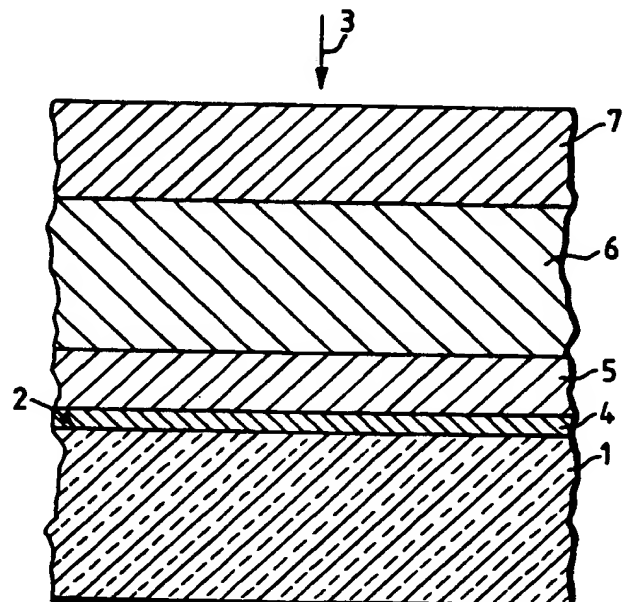
56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 33 02 827 C2  
DE 27 38 044 C2  
DE-PS 7 42 463  
DE-PS 7 36 411  
DE 40 24 308 A1  
DE 36 27 248 A1  
DE 34 04 736 A1

DE 28 29 279 A1  
DE 27 20 742 A1  
DE 24 57 474 A1  
DE 24 48 499 A1  
AT 3 00 401  
US 38 54 796  
US 38 29 197  
US 37 81 090  
US 36 95 910  
US 35 65 509  
US 34 32 225  
EP 03 49 193 A2  
SU 10 83 144

54 Belag, bestehend aus einem optisch wirkenden Schichtsystem, für Substrate, wobei das Schichtsystem insbesondere eine hohe Antireflexwirkung aufweist

57 Es wird ein Belag, bestehend aus einem optisch wirkenden Schichtsystem, für Substrate, wobei das Schichtsystem eine hohe Antireflexwirkung aufweist, vorgestellt. Es werden vorgeschlagen: eine erste am Substrat anliegende  $\text{TiO}_2$ -Schicht (4), eine zweite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht (5), eine dritte  $\text{TiO}_2$ -Schicht (6), eine vierte  $\text{SiO}_2$ -Schicht (7). Weiterhin wird vorgeschlagen, daß im sichtbaren Bereich,  $\lambda$  gleich 555 nm, die optische Dicke der ersten Schicht:  $n_1 \times d_1$  gleich oder ungefähr gleich  $0,05 \times \lambda$ , bei einem Brechungsindex  $n_1$  zwischen 1,80 und 2,58, die optische Dicke der zweiten Schicht:  $n_2 \times d_2$  gleich oder ungefähr gleich  $0,12 \times \lambda$ , bei einem Brechungsindex  $n_2$  zwischen 1,55 und 1,75, die optische Dicke der dritten Schicht:  $n_3 \times d_3$  gleich oder ungefähr gleich  $0,50 \times \lambda$ , bei einem Brechungsindex  $n_3$  zwischen 1,80 und 2,58, die optische Dicke der vierten Schicht:  $n_4 \times d_4$  gleich oder ungefähr gleich  $0,25 \times \lambda$ , bei einem Brechungsindex  $n_4$  zwischen 1,30 und 1,63, betragen. Durch eine geschickte Auswahl der Materialien, der Schichtdicken und der Folge der Schichten wird ein Schichtsystem geschaffen, das eine hohe Antireflexionswirkung bei hoher Lichttransmission aufweist. Da die Gesamtdicke des Schichtsystems gering ist und da die einzelnen Schichten großtechnisch mittels DC-reaktivem Magnetronputtern erzeugt werden können, wird die Herstellung des Schichtsystems äußerst kostengünstig.



Die Erfindung betrifft einen Belag, bestehend aus einem optisch wirkenden Schichtsystem, für Substrate, wobei das Schichtsystem insbesondere eine hohe Antireflexwirkung aufweist, nach Hauptpatent — (Patentanmeldung P 39 41 796.4).

Es gibt eine breite Palette von Schichtsystemen für Substrate, insbesondere für Glas, die bestimmte optische Funktionen erfüllen. Die vorliegende Erfindung betrifft die Gattung der Antireflexschichten, beziehungsweise Antireflexschichtsysteme.

Durch die deutsche Offenlegungsschrift 36 29 996 ist ein Vorsatzaggregat für die Katodenstrahlröhre von Monitoren, Fernsehapparaten und dergleichen, bestehend aus einer Glasscheibe, insbesondere einer Grauglasscheibe, einer vorderseitigen Antireflexionsausrüstung und einer rückseitigen Absorptionsbeschichtung, wobei die Absorptionsbeschichtung Metallatome aufweist, bekannt geworden.

In dieser deutschen Offenlegungsschrift wird vorgeschlagen, daß die Absorptionsbeschichtung einschichtig aus Chrom, einer Chrom/Nickel-Legierung oder Siliciden aufgebaut und antistatisch eingerichtet und geerdet, sowie mit einer Dicke versehen ist, welche die Lichttransmission gegenüber der unbeschichteten Glasscheibe um etwa ein Drittel absenkt.

In der US-Patentschrift Nr. 38 54 796 wird weiterhin eine Beschichtung vorgeschlagen, die zur Reduzierung der Reflexion dienen soll. Die Beschichtung soll für ein Substrat angewendet werden, das eine Mehrzahl von Schichten aufweist. In der Reihenfolge beginnend beim Substrat ist in der US-Patentschrift folgende Anordnung beschrieben: drei Gruppen von wenigstens zwei  $\lambda/4$ -Schichten, die aufeinanderfolgenden Schichten der ersten Gruppe haben einen Brechungsindex, der unterhalb des Brechungsindex des Substrats liegt. Die Schichten der zweiten Gruppe haben einen sich vergrößernden Brechungsindex und die Schichten der dritten Gruppe haben einen Brechungsindex unterhalb des Brechungsindex des Substrats. Weitere Einzelheiten sind der genannten US-Schrift zu entnehmen.

Zum Stand der Technik gehört weiterhin die US-Patentschrift 37 61 160. Dort werden eine Breitbandantireflexionsbeschichtung und Substrate, die damit beschichtet sind, vorgeschlagen. Sie weisen wenigstens vier Schichten für Glas mit hohem Index und wenigstens sechs Schichten für Glas mit niedrigem Index auf. Weitere Einzelheiten sind der genannten US-Schrift zu entnehmen.

Weiterhin wird in der US-Patentschrift 36 95 910 ein Verfahren zur Anbringung einer Antireflexbeschichtung auf einem Substrat beschrieben. Diese Beschichtung besteht aus mehreren Einzelschichten. Das Verfahren für die Aufbringung der Antireflexionsschichten erfolgt unter Vakuum, und zwar unter Verwendung von Elektronenstrahlen. Weitere Einzelheiten sind der genannten US-Patentschrift zu entnehmen.

Weiterhin gehört zum Stand der Technik die US-Patentschrift 38 29 197, die einen Antireflexionsbelag, der als Mehrschichtsystem ausgebildet ist, beschreibt. Dieser Belag soll auf einem stark brechenden Substrat angebracht werden. Das Schichtsystem besteht aus fünf einzelnen Schichten, die gegenseitig angepaßt sind, und zwar in Hinsicht auf ihren Brechungsindex und in Hinsicht auf ihre optische Dicke. Durch diese Anpassung soll eine günstige Antireflexionskurve mit einem breiten, flachen, mittleren Teil erreicht werden. Weitere Ein-

zelheiten dieses Vorschlags sind der genannten US-Patentschrift zu entnehmen.

Zum Stand der Technik gehört weiterhin die schweizerische Patentschrift 2 23 344. Diese Schrift befaßt sich mit einem Überzug zur Verminderung der Oberflächenreflexion. Der Überzug besteht aus mindestens drei Schichten mit verschiedenen Brechungszahlen. Die Verminderung der Oberflächenreflexion soll nach dieser Schrift durch eine bestimmte Auswahl der Brechungszahlen der einzelnen Schichten erzielt werden.

Der Erfindung liegen folgende Aufgaben zugrunde: Die Erfindung soll Voraussetzung schaffen für die Herstellung von Antireflexionsschichten auf transparenten Substraten, insbesondere auf solche Substrate, die einen Brechungsindex von  $n = \text{ca. } 1,5$  bis  $1,6$  haben. Gleichzeitig soll die Lichttransmission hoch sein und die Gesamtdicke der Beschichtung soll möglichst gering sein, damit die Herstellungskosten entsprechend reduziert werden können.

Mit der Erfindung soll ein Konzept vorgeschlagen werden, bei dem großtechnisch DC-reaktiv mit Magnetron vom Metalltarget gesputtert werden kann.

Die geringe Zahl der Schichten des Schichtsystems, die geringe Dicke der Einzelschichten des Schichtsystems, die Auswahl preisgünstiger Einsatzmaterialien und die Möglichkeit, DC-reaktiv mit Magnetron vom Metalltarget zu sputtern, führen zu einer äußerst wirtschaftlichen Herstellung des erfindungsgemäßen Antireflexschichtsystems.

Zu dem Aufgabenkomplex, der der Erfindung zugrunde liegt, gehört die besondere Aufgabe, es möglich zu machen, daß die erste und die zweite Schicht in ihren Dicken stark variieren können, ohne daß sich die günstige Antireflexionswirkung des Gesamtsystems, bestehend aus vier Schichten, wesentlich ändert.

Diese angestrebte Unempfindlichkeit der beiden ersten relativ dünnen Schichten in Hinsicht auf die günstige Antireflexionswirkung des gesamten Systems bringt eine Reihe von Vorteilen:

Wenn man die Schichtdicken der ersten beiden Schichten nicht mit größter Genauigkeit aufzubringen braucht, beziehungsweise wenn man sich während des Aufbringungsverfahrens gewisse Toleranzfreiheiten bei der ersten und zweiten Schicht leisten kann, so wird das Gesamtherstellungsverfahren entsprechend einfacher und kostengünstiger.

Insgesamt gesehen ist das Gesamtpaket der Schichten relativ dünn. Es liegt ca. 30% unter vergleichbaren Schichtsystemen des Standes der Technik. Schon die Dünne des Gesamtpaketes verbilligt das Herstellungsverfahren.

Die gestellten Aufgaben werden erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß auf der dem Betrachter zugewandten Substratseite (Vorderseite) (2) in der örtlichen Reihenfolge von der Vorderseite (2) zum Betrachter eine erste am Substrat anliegende, hochbrechendes Material, vorzugsweise  $\text{TiO}_2$ , aufweisende Schicht (4) (erste Schicht) angeordnet ist, darauffolgend eine zweite, niederbrechendes Material, vorzugsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aufweisende Schicht (5) (zweite Schicht) angeordnet ist, darauffolgend eine dritte hochbrechendes Material, vorzugsweise  $\text{TiO}_2$ , aufweisende Schicht (6) (dritte Schicht) angeordnet ist, darauffolgend eine vierte niederbrechendes Material, vorzugsweise  $\text{SiO}_2$ , aufweisende Schicht (7) (vierte Schicht) angeordnet ist und daß im sichtbaren Bereich,  $\lambda$  gleich 555 nm, die optische Dicke der ersten Schicht:

$n_1$  (Brechungsindex)  $\times d_1$  (physische Dicke)

gleich oder ungefähr gleich  $0,05 \times \lambda$ , bei einem Brechungsindex  $n_1$  zwischen 1,80 und 2,56, die optische Dicke der zweiten Schicht:

$n_2$  (Brechungsindex)  $\times d_2$  (physische Dicke)

gleich oder ungefähr gleich  $0,12 \times \lambda$ , bei einem Brechungsindex  $n_2$  zwischen 1,55 und 1,75, die optische Dicke der dritten Schicht:

$n_3$  (Brechungsindex)  $\times d_3$  (physische Dicke)

gleich oder ungefähr gleich  $0,50 \times \lambda$ , bei einem Brechungsindex  $n_3$  zwischen 1,80 und 2,58, die optische Dicke der vierten Schicht:

$n_4$  (Brechungsindex)  $\times d_4$  (physische Dicke)

gleich oder ungefähr gleich  $0,25 \times \lambda$ , bei einem Brechungsindex  $n_4$  zwischen 1,30 und 1,63, beträgt.

Durch die Erfindung werden die gestellten Aufgaben gelöst. Insbesondere werden die Herstellungskosten erheblich reduziert. Es wird ein glatter Verlauf des Reflexionsspektrums im sichtbaren Bereich erzielt. Auf diese Weise ist es möglich geworden, einen sehr neutralen Antireflexfilter herzustellen.

Weitere Einzelheiten der Erfindung, der Aufgabenstellung und der erzielten Vorteile sind der folgenden Beschreibung eines Ausführungsbeispiels der Erfindung zu entnehmen.

Dieses Ausführungsbeispiel wird anhand von zwei Figuren erläutert.

Fig. 1 zeigt ein Schichtsystem.

Fig. 2 zeigt die Reflexionskurve in Prozent über Wellenlängen in nm.

Das Substrat 1 kann aus Glas oder aus einer Kunststoff-Folie oder aus einem anderen durchsichtigen Material bestehen. Die Vorderseite 2 des Substrats ist die Seite des Substrats, die dem Betrachter zugewandt ist. Die an der Vorderseite des Substrats anliegende Schicht wird als die "erste" Schicht 4 bezeichnet. Es folgen in Richtung zum Betrachter die "zweite" Schicht 5, die "dritte" Schicht 6, die "vierte" Schicht 7. Mit dem Pfeil 3 ist die Blickrichtung des Betrachters symbolisiert.

Es folgt die Beschreibung eines Schichtsystems, bei dem die Reflexion an der dem Betrachter zugewandten Oberfläche einer Polyesterfolie im sichtbaren Wellenbereich des Lichts gemessen wurden. Die Messergebnisse sind grafisch anhand der Kurve 8 in Fig. 2 dargestellt.

Bei der Beschreibung des Schichtsystems werden die Bezugswerte der Beschreibung der Fig. 1 benutzt.

Das Schichtsystem ist wie folgt aufgebaut:

Substrat:

Polyesterfolie, Dicke 32 Mikrometer, Brechungskoeffizient  $n = 1,6$

"erste" Schicht (4) Material:

TiO<sub>2</sub>, Dicke 100 Ångström Brechungskoeffizient  $n = 2,4$

"zweite" Schicht (5) Material:

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dicke 400 Ångström Brechungskoeffizient  $n = 1,6$

"dritte" Schicht (6) Material:

TiO<sub>2</sub>, Dicke 1040 Ångström Brechungskoeffizient  $n = 2,4$

5 "vierte" Schicht (7) Material:

SiO<sub>2</sub>, Dicke 940 Ångström Brechungskoeffizient  $n = 1,48$

Für dieses Schichtsystem wurden die Reflexion, wie oben dargestellt, an der Oberfläche der Polyesterfolie in Prozent gemessen, und zwar für einen Wellenlängenbereich von 360 nm bis 730 nm. Nachfolgend werden die Messergebnisse für die Reflexion in einer Tabelle bestimmten Wellenlängen gegenübergestellt:

Wellenlänge (nm)	Reflexion (%)
730	0.82
690	0.22
650	0.2
620	0.152
590	0.18
560	0.24
540	0.252
520	0.244
500	0.208
480	0.168
460	0.168
440	0.42
430	0.74
410	1.92
400	2.96
390	4.36
380	4.56
360	4.56

Die Meßergebnisse werden, wie dargelegt, als eine Kurve in Fig. 2 grafisch dargestellt. Auf der Abzisse 9 des Koordinatensystems in Fig. 2 sind die Wellenlängen in nm eingetragen. Auf der Ordinate 10 des Koordinatensystems sind die Prozentwerte für die Reflexion eingetragen. Aus der Kurve ist deutlich erkennbar, daß die Reflexion im Kernwellenlängenbereich des sichtbaren Lichts insbesondere zwischen 450 und 700 nm, außerordentlich niedrig ist. Sie liegt weit unter 1%. Damit ist die gewünschte hohe Antireflexwirkung in überraschend deutlicher Weise erzielt worden.

Das Schichtsystem, mit dem die oben kommentierten Reflexionswerte erzielt wurden, ist nach dem im folgenden beschriebenen Verfahren hergestellt worden:

Es wurde mit Magnetron gesputtert und zwar in reaktiver Gasatmosphäre, bestehend aus einem Gasgemisch aus Ar und O<sub>2</sub>.

Targetmaterial: Ti, Al, Si.

Verfahrensdruckniveau:

beim Sputtern vom Ti-Target:  $5 \times 10^{-3}$  mbar  
beim Sputtern vom Al-Target:  $8 \times 10^{-3}$  mbar  
beim Sputtern vom Si-Target:  $1,2 \times 10^{-2}$  mbar

Es wurde stöchiometrisch (volloxidisch) gesputtert.

Liste der Einzelteile

1 Substrat, Glas, Folie

- 2 Vorderseite
- 3 Pfeil, Blickrichtung
- 4 "erste" Schicht
- 5 "zweite" Schicht
- 6 "dritte" Schicht
- 7 "vierte" Schicht
- 8 Kurve
- 9 Abszisse
- 10 Ordinate

5

10

#### Patentanspruch

Belag, bestehend aus einem optisch wirkenden Schichtsystem, für Substrate, wobei das Schichtsystem insbesondere eine hohe Antireflexwirkung aufweist, nach Hauptpatent ... (Patentanmeldung P 39 41 796.4), **dadurch gekennzeichnet**, daß auf der dem Betrachter zugewandten Substratseite (Vorderseite) (2) in der örtlichen Reihenfolge von der Vorderseite (2) zum Betrachter eine erste am Substrat anliegende, hochbrechendes Material, vorzugsweise  $\text{TiO}_2$ , aufweisende Schicht (4) (erste Schicht) angeordnet ist, darauffolgend eine zweite, niederbrechendes Material, vorzugsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aufweisende Schicht (5) (zweite Schicht) angeordnet ist, darauffolgend eine dritte hochbrechendes Material, vorzugsweise  $\text{TiO}_2$ , aufweisende Schicht (6) (dritte Schicht) angeordnet ist, darauffolgend eine vierte niederbrechendes Material, vorzugsweise  $\text{SiO}_2$ , aufweisende Schicht (7) (vierte Schicht) angeordnet ist, und daß im sichtbaren Bereich,  $\lambda$  gleich 555 nm, die optische Dicke der ersten Schicht:

$n_1 (\text{Brechungsindex}) \times d_1 (\text{physische Dicke})$

35

gleich oder ungefähr gleich  $0,05 \times \lambda$ , bei einem Brechungsindex  $n_1$  zwischen 1,80 und 2,56, die optische Dicke der zweiten Schicht:

$n_2 (\text{Brechungsindex}) \times d_2 (\text{physische Dicke})$

40

gleich oder ungefähr gleich  $0,12 \times \lambda$ , bei einem Brechungsindex  $n_2$  zwischen 1,55 und 1,75, die optische Dicke der dritten Schicht:

$n_3 (\text{Brechungsindex}) \times d_3 (\text{physische Dicke})$

45

gleich oder ungefähr gleich  $0,50 \times \lambda$ , bei einem Brechungsindex  $n_3$  zwischen 1,80 und 2,58, die optische Dicke der vierten Schicht:

50

$n_4 (\text{Brechungsindex}) \times d_4 (\text{physische Dicke})$

gleich oder ungefähr gleich  $0,25 \times \lambda$ , bei einem Brechungsindex  $n_4$  zwischen 1,30 und 1,63, beträgt.

55

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

60

65

— Leerseite —

FIG.1

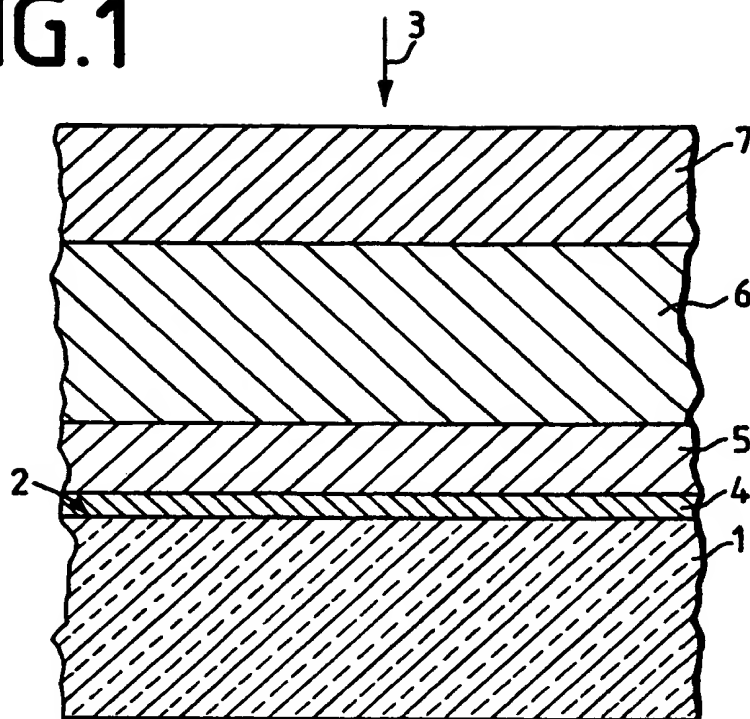


FIG.2

